Ueber

α- und β-Trimethylphosphortolubetaine

und deren

Carbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Franz Conen

aus Papenburg.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1895.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0008

In den Wasserstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe lässt sich der Wasserstoff durch organische Radicale der Reihe nach ersetzen, wodurch man zu den Aminen, Stibinen und Phosphinen gelangt. Je nachdem man ein, zwei oder drei Atome ersetzt, gelangt man zu den primären, secundären oder tertiären Verbindungen, so beim Phosphor zu den primären, secundären oder tertiären Phosphinen. Die letzteren wurden zuerst von A. W. Hofmann, A. Michaelis, Thenard, Bunsen und Anderen näher untersucht.

Eine directe Verbindung des Phosphors mit dem Benzolrest geschah zuerst durch die Darstellung des Phosphenylchlorides oder Phenylchlorphosphins; es war hierdurch eine neue Aera in der Geschichte der organischen Phosphorverbindungen eröffnet.

Die Methoden, welche Hofmann zur Darstellung der primären und secundären Phosphine der aliphatischen Reihe durch Erhitzen von Alkyljodiden mit Jodphosphonium und Zinkoxyd, der tertiären aus Phosphortrichlorid und Zinkalkyl anwandte, lieferte bei den Versuchen in der aromatischen Reihe keine entsprechenden Resultate, da das festgebundene Halogen im Brombenzol sich nicht so leicht ersetzen liess, wie das des Jodmethyls.

Durch Erhitzen von Jodphosphonium, Benzylchlorid und Zinkoxyd erhielt man allerdings phosphorhaltige

aromatische Verbindungen[1], doch sind dies keine aromatischen Phosphine, da in ihnen die CH_2-Gruppe den Phosphor mit dem Benzolkern verbindet.

Diesen bedeutenden Abschnitt in der Geschichte der organischen Phosphorverbindungen eröffnete A. Michaelis durch die Darstellung des Phosphenylchlorides, welche derselbe in Gemeinschaft mit La Coste, Gleichmann, Link, Köhler und Anderen studirte. Dieselbe gelang auf verschiedene Weise:

I. Indem man die Dämpfe von Benzol und Phosphorchlorür durch ein glühendes Rohr leitete[2]. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$PCl_3 + C_6H_6 = PCl_2C_6H_5 + HCl.$$

Eine zweite Methode der Darstellung beruht auf der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl im Schiessrohr auf höhere Temperatur[3]:

$$Hg(C_6H_5)_2 + PCl_3 = C_6H_5PCl_2 + Hg(C_6H_5)Cl.$$

Bessere Ausbeuten als diese beiden Methoden lieferte die dritte Art der Darstellung, besonders bei den höheren Homologen, welche nach der Friedel-Kraft'schen Reaction verläuft. Werden aromatische Kohlenwasserstoffe mit Phosphorchlorür bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhitzt, so entstehen Homologe des Phosphenylchlorids.

Michaelis und Panek stellten nach den letzten beiden Methoden das p- und o-Tolylphosphorchlorür[4] dar und aus diesen isomeren Chlorüren eine Reihe von Derivaten.

Auch noch einige Xylylphosphorverbindungen wurden von ihnen dargestellt, so das Xylylphosphorchlorür und

[1] B. d. D. chem. Ges. V. 100.
[2] B. d. D. chem. Ges. VI. 602.
[3] B. d. D. chem. Ges. VIII. 922.
[4] Ann. d. Chemie 212. S. 236.

die entsprechende Xylylphosphinige und Xylylphosphinsäure. Dieses Xylylphosphorchlorür stellten sie dar durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Phosphorchlorür und Steinkohlentheerxylol. Dasselbe war jedoch kein reines Xylolphosphorchlorür, sondern nicht frei von hochsiedenden, nicht zu entfernenden Kohlenwasserstoffen. Auch konnte dasselbe nicht einheitlich sein, da das Steinkohlentheerxylol bekanntlich ein Gemisch aller drei isomeren Xylole darstellt.

Später wurden von Weller[1] wieder die Untersuchungen des Xylylphosphorchlorürs aufgenommen und fand derselbe, dass aus reinem Meta-Xylol wohl reines, von Kohlenwasserstoffen freies, Xylylphosphorchlorür erhalten wird, dass dasselbe aber ein Gemisch zweier Isomeren ist, wie derselbe durch die Untersuchungen der daraus dargestellten Phosphinsäuren zeigte. Die von ihm als α-Meta-Xylylphosphinsäure bezeichnete Verbindung

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & 1. \\ CH_3 & 3. \\ PO(OH)_2 & 4. \end{cases}$$

war mit der von A. Michaelis und Panek dargestellten Säure identisch. In der von ihm als β-Meta-Xylylphosphinsäure bezeichneten Säure war die Stellung

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & 1. \\ CH_3 & 3. \\ PO(OH)_2 & 5. \end{cases}$$

sehr wahrscheinlich.

Mithin war auch das auf die angegebene Weise dargestellte Xylylphosphorchlorür ein Gemisch von 1. 3. 4. und 1. 3. 5. Metaxylylphosphorchlorür.

Dies Metaxylylphosphorchlorür stellte auch ich nach der Vorschrift von A. Michaelis und Weller dar, um daraus die entsprechenden Dimethylxylylphosphine zu erhalten. Auch diese liessen sich durch fractionirte

[1] B. d. D. chem. Ges. XX. S. 1718.

Destillation nicht trennen, da sie beide bei 233° überdestillirten.

Dies gelang erst, nachdem Jodmethyl zu der Verbindung addirt war. Das gebildete Trimethylxylylphosphoniumjodid liess erkennen, dass sich zwei isomere Salze darin befanden, die durch fractionirte Krystallisation getrennt werden konnten. Hierüber werde ich im experimentellen Theil meiner Arbeit näher berichten.

Zur Darstellung der tertiären Phosphine mit aromatischen Radicalen wandten A. Michaelis und Reese[1] eine Methode an, die gute Ausbeute lieferte und von allgemeiner Anwendbarkeit war. Diese beruht darauf, dass bei Einwirkung von Phosphorchlorür auf Monobrombenzol bei Gegenwart der genügenden Menge Natrium der Phosphor die drei Benzolreste bindet nach folgender Gleichung:

$$PCl_3 + C_6H_5Br + 6Na = 3NaBr + 3NaCl + (C_6H_5)_3P.$$

Auf diese Weise wurde von A. Michaelis und Reese das Triphenylphosphinarsin und -stibin, das Tritolylphosphin von Ohm dargestellt. In allen diesen Verbindungen sind die Elemente der Stickstoffgruppe dreiwerthig. Die meisten addiren jedoch direct Cl, S u. s. w. und gehen dabei in den fünfwerthigen Zustand über. Dies ist der Fall bei dem Triphenylphosphorbetain, das durch Addition von Triphenylphosphin und Monochloressigsäureäthylester und Behandeln des Productes mit conc. NaOH- oder conc. Na_2CO_3-Lösung dargestellt wird.

I. $$(C_6H_5)_3P + CH_2ClCOOC_2H_5 = (C_6H_5)_3 = P{<}^{Cl}_{CH_2COOC_2H_5}.$$

II. $$(C_6H_5)_3 = P{<}^{Cl}_{CH_2}COOC_2H_5 + Na(OH) = (C_6H_5)_3 = P{<}^{CH_2CO}_{O} + C_2H_5OH + NaCl.$$

[1] Ann. 201. 246.

Durch Anlagerung von Jodmethyl an das Tolyldimethylphosphin zeigt ferner das Phosphoratom einen ähnlichen Valenzwechsel. Hieraus stellten Michaelis und Czimatis das Trimethylphosphorbenzbetain dar.

Diese Körperclasse wurde zuerst von A. W. Hofmann 1862 durch Darstellung des Triäthylglycocolls aus Triäthylamin mit Monochloressigsäureäthylester und Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Reactionsproduct eröffnet. Das Trimethylglycocoll wurde dann im Jahre 1869 von O. Liebreich[1] durch Oxydation des Neurins erhalten. Er bezeichnete es seiner Entstehungsweise zufolge als Oxyneurin. Scheibler[2] stellte es später synthetisch aus Trimethylamin und Monochloressigsäure dar:

$$(C_2H_5)_3N + ClCH_2COOC_2H_5 =$$

$$(C_2H_5)_3 = N{<}\begin{matrix}Cl\\CH_2\end{matrix}COOC_2H_5$$

und fand, dass dasselbe auch im Safte der Runkelrübe (Beta vulgaris) sich befand und nannte es dementsprechend Betain, welcher Name sich dann auf die ganze Körperclasse ausdehnte.

Diesen Betainen schlossen sich bald als erste Repräsentanten der Benzolreihe das Jodid des Trimethylbenzbetains

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}N(CH)_3J\\COOH\end{matrix}$$

von P. Griess[3] durch Einwirkung von Amidobenzoesäure auf Jodmethyl und das Trimethylanisbetain an.

A. Michaelis und Czimatis[4] waren es, welche zuerst das Trimethylphosphorbenzbetain aus dem Monotolylphosphorchlorür darstellten. In letzterem wurden die beiden Cl-Atome durch Methylgruppen ersetzt und zu dem entstandenen Trimethyltolylphosphin Jodmethyl addirt,

[1] Ber. II. 12. u. 167.
[2] Ber. III. 161. Ber. II. 292. III. 151.
[3] Ber. VI. 585.
[4] Inaug.-Dissert. Tübingen. 1882.

das Jod in dem Trimethyltolylphosphoniumjodid durch Chlor ersetzt und das so entstandene Chlorid in alkalischer Lösung mit $KMnO_4$ oxydirt, wodurch das Trimethylphosphorbenzbetainchlorid entstand, aus dem durch Alkali das freie Betain isolirt wurde.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\P\equiv(CH_3)_3Cl\end{matrix}+3O=H_2O+$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\P\equiv(CH_3)_3Cl.\end{matrix}$$

Es schien nicht uninteressant in ähnlicher Weise von den Xylyltrimethylphosphoniumchloriden ausgehend die entsprechenden Betaine zu erhalten, die hier, da noch eine zweite CH_3-Gruppe darin enthalten ist, durch weitere Oxydation zu noch nicht bekannten Betaincarbonsäuren führen mussten. Aus diesem Grunde veranlasste mich Herr Professor Michaelis zur Darstellung des Xylylbetain und der Carbonsäuren. Ich erlaube mir im Nachfolgenden die Resultate meiner Untersuchung darzulegen.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung meines Ausgangsproductes, des Xylylphosphorchlorüres, wurden nach der Vorschrift von A. Michaelis und Weller[1] in einem Liter-Kolben ein Gemenge von 150,0 m-Xylol, 200,0 PCl_3 und 30,0 Al_2Cl_6 auf dem Sandbade am Rückflusskühler, welcher, um die Feuchtigkeit fern zu halten, mit Chlorcalciumrohr versehen war, 36 Stunden gekocht. Hierbei scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, wovon die obere durchsichtig und hellgelb, die untere dunkelbraun aussah.

Sobald sich die untere Schicht nicht mehr vergrösserte, was nach 36stündigem Kochen der Fall zu sein schien, lässt man erkalten, bringt das Gemisch in einen ziemlich grossen Scheidetrichter, versetzt mit einem doppelten Volumen unter 100° siedendem Petroläther, und schüttelt gut durch. Hiernach lässt man den Scheidetrichter eine Zeit lang stehen. Nach 12—16 Stunden wird die obere Schicht wasserhell. Die untere rothbraune, undurchsichtige Masse enthält fast sämmtliches Al_2Cl_6 und wird sorgfältig von der oberen getrennt.

Nachdem der Petroläther auf dem Wasserbade abdestillirt ist, wird die obere helle Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen. Die Fractionirung

[1] Inaug.-Dissert. 1888.

wurde im Kohlensäurestrom vorgenommen und folgende Fractionen aufgefangen.

1°—120° Petroläther und PCl_3, 120°—200° Xylol und Phosphorchlorid, 200°—250° m-Xylol und m-Xylylphosphorchlorür, 250°—260° fast reines Xylylphosphorchlorür, 260°—270° durch Kohlenwasserstoffe verunreinigtes m-Xylylphosphorchlorür. 270°—300° gechlorte Kohlenwasserstoffe.

Der Siedepunkt des reinen Xylylphosphorchlorürs liegt bei 256°.

Das so dargestellte m-Xylylphosphorchlorür ist eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die, bis 30° abgekocht, nicht fest wird. An der Luft raucht sie, färbt sich schwach gelb und geht in die entsprechende xylylphosphinige Säure über.

Dieses so erhaltene Chlorür besteht, wie schon oben gesagt, aus einem Gemisch von einem Xylylphosphorchlorür der Stellung

$$C\overset{1}{H}_3\,C\overset{3}{H}_3\,P\overset{4}{Cl}_2$$

und einem zweiten, dem wahrscheinlich die Stellung 1 3 5 zukommt.

Dimethyl-m-xylylphosphin.

$$C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\ P=(CH_3)_2.\end{cases}$$

1 Molekül des oben erhaltenen Xylylphosphorchlorürs liess ich mit Aether in einen Scheidetrichter gemischt und unter ständigem Einleiten von getrockneter Kohlensäure in eine gut gekühlte Mischung der berechneten Menge Zinkmethyl (1 Molekül) mit trocknem Aether tropfweise einfliessen. Es ist für die Ausbeute vortheilhaft, einen kleinen Ueberschuss von $Zn(CH_3)_2$ zu haben. Unter merklicher Reaction und Erwärmen des Kolbens

wird das Phosphorchlorür aufgenommen, indem sich die Doppelverbindung

$$C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\P(CH_3)_2ZnCl_2\end{matrix}$$

bildet.

Nachdem der Aether von der Flüssigkeit abdestillirt war, wurde die Doppelverbindung allmählich mit concentrirter Natronlauge zersetzt, welches nach der Gleichung geschieht:

$$C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\P(CH_3)_2ZnCl_2\end{matrix}+2NaOH=$$

$$C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\P(CH_3)_2\end{matrix}+2NaCl+Zn(OH)_2.$$

Nach einigem Stehenlassen wird die Flüssigkeit im Scheidetrichter mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, die ätherische Lösung vorsichtig von der wässerigen abgenommen und mit Pottasche getrocknet. Der Aether wurde dann abfiltrirt und die zurückgebliebene etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit im CO_2-Strom fractionirt.

I. Fraction bis 100 °; trübe Flüssigkeit, Aether und Wasser.

II. Fraction 100 °—200 °; wenig Destillat.

III. „ 200 °—230 °; klare Flüssigkeit.

IV. „ 230 °—240 °; Dimethylxylylphosphin.

V. „ 240 °—300 °; gelblich gefärbte Flüssigkeit.

VI. Rückstand, gelblich, beim Erkalten gelatinartig werdend.

Die Hauptfraction war die bei 230 °—240 ° übergehende und bestand aus reinem Dimethylxylylphosphin, dessen Siedepunkt bei 233 ° liegt.

Das Phosphin bildet eine klare lichtbrechende Flüssigkeit von starkem, widerwärtigem, Kopfschmerzen verursachendem Geruch.

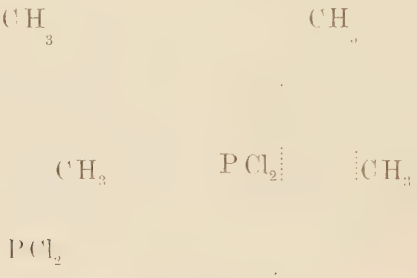
Die Analyse zeigte die Zusammensetzung:

$$C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\P(CH_3)_2\end{matrix}.$$

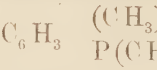
	Gefunden:	Berechnet:
0,2060 gr gaben 0,5405 g CO_2 =	72,07 %	C = 72,29 %
und 0,174 H_2O =	9,30 %	H = 9,03 %.

Von Czimatis wurde ein Dimethylxylylphosphin aus einem Xylylphosphorchlorür dargestellt, welches aus käuflichem Steinkohlentheerxylol gewonnen wurde und weil letzteres aus einem Gemisch von o-, m- und p-Xylol besteht, als ein Gemisch mehrerer Isomere anzusehen war. Der Siedepunkt wurde bei 230° liegend angegeben.

Das von mir aus reinem m-Xylol dargestellte Dimethylxylylphosphin bestand nun, wie durch die Darstellung des Trimethylxylylphosphoniumjodids gezeigt werden wird, aus einem Gemisch zweier Phosphine der Stellung 1 3 4 und 1 3 5.



Trimethylxylylphosphoniumjodid.



Jodmethyl verbindet sich mit dem Phosphin bei directem Zusammenbringen beider sofort unter sehr starker Reaction. Um diese zu mässigen, ist es vortheilhaft, die Einwirkung durch Verdünnung mit Aether zu mässigen und das Jodmethyl tropfenweise hinzuzufügen. Es scheidet sich sofort eine weisse Krystallmasse ab, welche in Aether unlöslich ist. Man sammelt dieselbe auf einem Filter und spült sie mehrmals mit reinem Aether ab, um das anhängende Phosphin zu entfernen. Die Masse löst sich leicht in Wasser und krystallisirt hieraus in schönen

büschelförmigen Nadeln. Bei Bestimmung des Schmelzpunktes ergab sich, dass wahrscheinlich 2 isomere Salze vorlagen, da die Masse bei 205° zu schmelzen begann und bei 265° erst vollständig geschmolzen war.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren gelang es denn auch, dieselben zu isoliren. Es zeigte sich dabei, dass das leicht lösliche Salz einen Schmelzpunkt von 205° besass, wo hingegen das schwerer lösliche erst bei 265° schmolz. Schon aus der Art der Krystallisation des Gemenges war es möglich, die einzelnen Salze zu erkennen, da das leicht lösliche sich in der Mitte der Krystallisationsschale in concentrirten Büscheln ausschied, während das schwerer lösliche sich an den Wandungen schuppenförmig absetzte.

Eine zweite wichtige Aufgabe war es, die Stellung der Seitenketten in beiden Salzen zu untersuchen. Es konnte sich nur um die Stellung 1 3 4 oder 1 3 5 handeln, da die Stellung 1 2 3 unwahrscheinlich war.

Im Jahre 1888 wiesen Michaelis und Weller[1] nach, dass das aus dem Quecksilberdixylyl dargestellte Xylylphosphorchlorür die Stellung 1 3 4 hatte. Es war nun möglich, durch Vergleich der Schmelzpunkte des aus diesem Xylylphosphorchlorür dargestellten Trimethylxylylphosphoniumjodids mit denen aus m-Xylol durch Behandeln mit Aluminiumchlorid dargestellten Jodide zu constatiren, welchem der beiden Salze die Stellung 1 3 4 zukäme. Ich stellte das Xylylphosphorchlorür 1 3 4 nach der Vorschrift von Michaelis und Weller aus Quecksilberdixylyl durch Behandeln mit Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von 230 bis 240° dar. Nach zwölf bis fünfzehn Stunden schwärzte sich der Inhalt. Die Flüssigkeit wurde durch ein mit Petroläther benetztes Filter gegossen und der Rückstand mit Petroläther nachgewaschen. Die nun vorgenommene

[1] Inaugeral-Dissertation. 1888.

Fractionirung lieferte bei 256° das Xylylphosphorchlorür als eine klare, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Die beiden Cl-Atome wurden nun mittels Zinkmethyl durch CH_3-Gruppen ersetzt und das Dimethylxylylphosphin im CO_2-Strom durch Fractionirung isolirt. Dasselbe giebt in ätherischer Lösung mit Jodmethyl die erwünschte Doppelverbindung, welche umkrystallisirt und getrocknet, den Schmelzpunkt 263° zeigte. Dieses aus Quecksilberdixylyl dargestellte Salz hatte also die Stellung 1 3 4 und stimmte mit dem einen nach der Friedel-Kraft'schen Synthese dargestellten Salz überein. Auch das aus ihm dargestellte Trimethylxylylphosphoniumplatinchlorid zeigte den Schmelzpunkt 265°. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass das schwerlösliche Salz mit dem Schmelzpunkt 265° die Stellung 1 3 4 besitzt und dem leichtlöslichen die Stellung 1 3 5 zukommt. Ich werde in Nachfolgendem die Verbindung 1 3 4 als α-Verbindung, die von 1 3 5 als β-Verbindung bezeichnen.

Dimethylxylylphosphinoxyd.

$$C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\P(CH_3)_2O.\end{matrix}$$

Der bei der Darstellung des Dimethylxylylphosphin nach der Fractionirung bleibende gelbliche Rückstand erwies sich als das Oxyd des Dimethylxylylphosphins. Dasselbe entsteht wahrscheinlich durch das durch Oxydation dem Zinkmethyl beigemischte Zinkmethylat oder der Verbindung

$$Zn\begin{matrix}OCH_3\\CH_3\end{matrix}$$

nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\PCl_2\end{matrix}+Zn\begin{matrix}OCH_3\\CH_3\end{matrix}=ZnCl_2+C_6H_3(CH_3)_2O.$$

Dasselbe bildet eine dicke, ölige, gelbliche Flüssigkeit, die auch nach längerem Stehen nicht erstarrt. Im Exsiccator über H_2SO_4 aufbewahrt, wurde sie nach längerem Stehen zu einer glasig durchsichtigen Masse. In Wasser

ist das Oxyd leicht löslich und giebt mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz, das

Dimethylxylylphosphinoxyd-Quecksilberchlorid,

$$C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\P(CH_3)_2O\end{matrix}, HgCl_2, H_2O,$$

als weisser pulveriger Niederschlag, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser löslich und beim Erkalten aus diesem in zarten seidenglänzenden Nädelchen auskrystallisirt. In Alkohol und Aether sind dieselben schwer löslich.

Die Analyse führte zu obiger Formel:

0,350 g gaben 0,172 g HgS = 0,1483 g Hg =.

Theorie:	Versuch:
Hg = 42,46 %	42,37 %.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Dimethylxylylphosphin.

Die tertiären Phosphine der aliphatischen Reihe verbinden sich leicht mit Schwefelkohlenstoff zu schön krystallinischen rothen Verbindungen, welche leicht in heissem Alkohol, schwerer in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Aether und unlöslich in Wasser sind. In ähnlicher Weise verhalten sich auch die gemischten aromat. Phosphine.

Obgleich Czimatis[1] in seiner Inaugural-Dissertation die Verwandtschaft des Schwefelkohlenstoffs zu dem aus rohem Steinkohlentheerxylol dargestellten Dimethylxylylphosphins als eine sehr schwache, die entstehende Verbindung als eine sich sehr rasch zersetzende, bei 115° schmelzende bezeichnete, ist die Reactionsfähigkeit bei dem aus reinem Meta-Xylol dargestellten Dimethylxylylphosphin zum Schwefelkohlenstoff eine sehr energische, wenn beide Körper unverdünnt zusammenkommen. Wird

[1] Inaugural-Dissertation. Aachen. 1882.

das Dimethylxylylphosphin mit Aether verdünnt und Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt, so scheidet sich sogleich ein rother Niederschlag aus. Derselbe löst sich leicht in heissem Alkohol, schwerer in Schwefelkohlenstoff, und ist unlöslich in Aether und Wasser. Bei der Lösung in Alkohol verschwindet die rothe Färbung vollständig. Beim Erkalten färbt sich die Flüssigkeit zuerst zart roth und nach einiger Zeit scheiden sich kleine rothe Krystalle ab.

Aus einer Elementaranalyse mit chromsaurem Blei ergab sich die Zusammensetzung:

$$C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\P(CH_3)_2\end{matrix},CS_2.$$

0,2178 g Substanz gaben 0,4370 g $CO_2 = 0{,}11817$ g C und 0,1254 g $H_2O = 0{,}01394$ g H.

Theorie:	Versuch:
C = 54,55 %	54,26 %
H = 6,2 „	6,4 „

α-Trimethylxylylphosphoniumjodid.

$$C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\P(CH_3)_3J.\end{matrix}$$

Dasselbe entsteht aus dem Gemisch der Isomeren, welche man erhält, wenn man eine ätherische Lösung von Dimethylxylylphosphin mit Jodmethyl versetzt, durch Umkrystallisiren als schwer lösliches Salz. Es wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren von dem beigemengten leichtlöslichen Jodid getrennt und krystallisirt dann in fächerförmigen Büscheln. Es ist bedeutend schwerer löslich, wie das beigemengte isomere Salz. In Alkohol ist es schwerer löslich, in Aether unlöslich. Schmelzpunkt 265°.

0,214 g Substanz, mit CaO geglüht, gaben 0,1632 AgJ = 41,20 % J.

Berechnet: 40,93 % J.

α-Trimethylxylylphosphoniumhydroxyd.

$$C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\P(CH_3)_3OH.\end{matrix}$$

Das Hydroxyd erhält man aus dem Trimethylxylylphosphoniumjodid durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd. Schon in der Kälte verläuft die Reaction, indem sich sofort gelbes Jodsilber abscheidet. Um alles Jodid in Hydroxyd umzuwandeln, ist es vortheilhaft, das Gemisch einige Stunden zu digeriren; man sieht, wenn eine kleine abfiltrirte mit Salpetersäure angesäuerte Lösung mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr giebt, dass die Umsetzung vollständig vor sich gegangen ist. Dieselbe verläuft nach der Gleichung:

$$2\left[C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\P(CH_3)J\end{matrix}\right]+Ag_2O+H_2O=$$
$$2\left[C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\P(CH_3)_3OH\end{matrix}\right]+2AgJ.$$

Nachdem das ausgeschiedene Jodsilber und das überschüssige Silberoxyd abfiltrirt, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb eine feuchtkrystallinische Masse, welche im Exsiccator trocken erhalten wurde. An der Luft zieht es begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst. Es reagirt stark alkalisch.

α-Trimethylxylylphosphoniumchlorid.

$$C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\P(CH_3)_3Cl.\end{matrix}$$

Versetzt man die Lösung des Trimethylxylylphosphoniumhydroxyds mit Salzsäure, so bildet sich nach folgender Gleichung das Trymethylxylylphosphoniumchlorid.

$$C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\P(CH_3)_3OH\end{matrix}+HCl=H_2O+C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\P(CH_3)_3\end{matrix}Cl.$$

Beim Eindampfen hinterbleibt das Chlorid in weissen Krystallen, welche an der Luft feucht werden, doch nicht in dem Maasse wie das Hydroxyd. Schmelzpunkt 110°.

Die Chlorbestimmung wurde in der Weise vorgenommen, dass die Substanz mehrere Tage in einem vorher gewogenen Wägegläschen im evacuirten Exsiccator lag, dasselbe beim Herausnehmen schnell geschlossen und gewogen und dann mit Aetzkalk verbrannt wurde.

0,2075 g Substanz gab 0,13909 AgCl und 0,0347 Cl = 16,72 % Cl.

Berechnet = 16,39 % Cl.

α-Trimethylxylylphosphoniumplatinchlorid.

$$\left[C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\ P-(CH_3)_3\,Cl\end{matrix}\right]2\,PtCl_4.$$

Aus der nicht zu verdünnten wässerigen Lösung des Trimethylxylylphosphoniumchlorids fällt Platinchlorid die Platinverbindung als ein ziemlich schwer lösliches Salz aus, welches sich in heissem Wasser leicht löst und beim Erkalten aus diesem in nadelförmigen Büscheln krystallisirt.

$$2\left[C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\ P(CH_3)_3\,Cl\end{matrix}\right]+PtCl_4=\left[C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\ P(CH_3)_3\,Cl\end{matrix}\right]2\,PtCl_4.$$

In heissem Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Aus einer alkoholischen Lösung wird es durch Aether gefällt. Schmelzpunkt 265 °.

α-Trimethylxylylphosphoniumgoldchlorid.

$$C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\ P(CH_3)_3\,Cl\end{matrix}AuCl_3.$$

Setzt man zu der Lösung des Trimethylxylylphosphoniumchlorids Goldchloridlösung, so entsteht ein milchiggelber Niederschlag des Golddoppelsalzes. Löst man diesen Niederschlag in heissem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten das Salz in schönen langen goldgelben Nadeln. Dieselben sind in Alkohol löslich und werden aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Schmelzpunkt 207°.

Oxydation des α-Trimethylxylylphosphoniumchlorids.

α-Trimethyltoluphosphorbetainchlorhydrat.

$$C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)COOH\\P(CH_3)_3Cl\end{matrix}.$$

Durch Oxydation des p-Trimethyltolylphosphoniumchlorids stellte Ludwig Czimatis einen Körper dar, der in die Gruppe der Betaine gehörte, und bezeichnete denselben als Trimethylphosphorbenzbetain. Dieselbe geschah nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\P(CH_3)_3Cl\end{matrix}+O_3=C_6H_4\begin{matrix}COOH\\P(CH_3)_3Cl\end{matrix}+H_2O.$$

In derselben Weise versuchte ich die Oxydation des Trimethylxylylphosphoniumchlorids. Sieben Gramm des Chlorides wurden in einem Kolben in 1 Liter Wasser gelöst. Nachdem die Lösung mit etwas Kalilauge versetzt war, erfolgte die allmähliche Zuführung der berechneten Menge Kaliumpermanganats, welche in ungefähr $^1/_2$ Liter Wasser gelöst war. Nach ungefähr achttägigem Stehen, während welcher Zeit die Temperatur stets auf ungefähr 55° gehalten wurde, war alle Chamäleonlösung eingetragen. Ein kleiner Ueberschuss von Permanganat wurde durch einige Tropfen Alkohol leicht reducirt und durch Filtration die ausgeschiedenen Manganoxyde entfernt. Die Oxydation war nach folgender Gleichung erfolgt:

$$C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)_2\\P-(CH_3)_3Cl\end{matrix}+3O=$$

$$H_2O+C_6H_3\begin{matrix}(CH_3)COOH\\P(CH_3)_3Cl\end{matrix}.$$

Es hinterblieb nach dem Eindampfen eine mit Chlorkaliumtäfelchen durchsetzte Masse, welche zur Trennung der organischen Substanz vom Chlorkalium wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde. Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterblieb eine krystallinische, sehr hygroskopische Masse, welche noch mehrmals durch Alkohol

gereinigt wurde. Aus diesem krystallisirt das Betainchlorid in kleinen wolligen Nadeln, die aus der Luft begierig Feuchtigkeit anziehen und zerfliessen. Dieselben sind in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem ziemlich schwer löslich. Wasser nimmt es begierig auf. Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether die Verbindung in Flocken aus.

Durch die Oxydation war also die eine CH_3-Gruppe des Xylylrestes in die $COOH$-Gruppe übergeführt, es war eine Verbindung entstanden, die als das chlorwasserstoffsaure Salz eines neuen Betains, das Trimethyltoluphosphorbetain bezeichnet wurde.

Die Chlorbestimmung wurde in einem vorher gewogenen Wägegläschen vorgenommen, in welchem das Betainchlorid 2 Tage offen im evacuirten Exsiccator gelegen hatte und welches beim Herausnehmen schnell verschlossen wurde.

0,1984 g Substanz gaben, mit Aetzkalk geglüht, 0,0118 g $AgCl$ 14,82 % Cl.

Berechnet = 14,40 % Cl.

Der Mehrgehalt von Cl dürfte von dem nicht ganz Cl-freien Aetzkalk herrühren.

α-Trimethyltolubetainplatinchlorid.

$$\left[C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\P(CH_3)_3Cl\end{matrix}\begin{matrix}COOH\\\end{matrix}\right]2PtCl_4.$$

Setzt man zu der Lösung des Betainchlorids Platinchloridlösung, so fällt das Doppelsalz als krystallinischer voluminöser Niederschlag aus, der sich in heissem Wasser leicht löst, und aus diesem beim Erkalten in schönen orangegelben büschelförmigen Nadeln krystallisirt. In kaltem Alkohol ist es schwer, in heissem leicht löslich. Schmelzpunkt 265 °.

Die Platinbestimmung wurde in der Weise vorgenommen, dass man die abgewogene Substanz mit Salpeter und Soda schmolz, das abgeschiedene Platin aus der Lösung abfiltrirte, abwusch und im Gebläse glühte.

0,2086 g Substanz gaben 23,39 % Pt.
Berechnet auf $C_{22}H_{32}P_2O_4PtCl_6 = 23{,}45$ % Pt.

α-Trimethyltoluphosphorbetaingoldchlorid.

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\P(CH_3)Cl\end{matrix}\begin{matrix}COOH\\AuCl_3.\end{matrix}$$

Dasselbe fällt aus der wässerigen Lösung des Betainchlorids durch Goldchlorid milchig gelb. Es krystallisirt aus einer heissen wässerigen Lösung beim Erkalten in schönen goldgelben strahlig krystallinischen Nadeln, welche in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich sind und bei 203° schmelzen.

α-Trimethyltoluphosphorbetain.

$$C_6H_3<\begin{matrix}CH_3CO\\P(CH_3)_3\end{matrix}>O.$$

Das freie Betain wird aus dem Chlorid durch Neutralisiren mit einem Alkali schon leicht erhalten. Da Kalilauge, im Ueberschuss zugesetzt, beim Ausziehen mit Alkohol mit in Lösung geht, ist es besser, Natriumcarbonat anzuwenden, welches im Ueberschuss zugesetzt wird. Dabei bildet sich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung beim Austritt eines Cl- und H-Atoms das innere Anhydrid durch O-Bindung zwischen Phosphor und Carboxylgruppe nach folgender Gleichung:

$$2\left[C_6H_3\begin{matrix}CH_3COOH\\P(CH_3)_3Cl\end{matrix}\right]+Na_2CO_3=$$

$$2NaCl+H_2O+CO_2+2\left[C_6H_3\begin{matrix}CH_3CO\\P(CH_3)_3\end{matrix}>O.\right]$$

Hat man zur Neutralisation Kaliumhydroxyd angewandt und dasselbe im Ueberschuss zugesetzt, so verwandelt man durch Einleiten von Kohlensäure dasselbe in Carbonat. Nachdem man dann die Flüssigkeit zur Trockne verdampft hat, wird das freie Betain verschiedene Male mit heissem Alkohol ausgezogen. Das überschüssige Kaliumcarbonat bleibt dabei zurück, und

das Betain krystallisirt beim Erkalten aus dem Alkohol in feinen wolligen Nadeln. Beim Eindampfen hinterbleibt das freie Betain als eine sehr hygroskopische Masse, welche im Exsiccator über Schwefelsäure leicht das Wasser verliert und als weisses Pulver zurückbleibt. Die Base ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer, in heissem besser löslich. Aether und Benzol lösen sie nicht, sondern fällen dieselbe aus der alkoholischen Lösung milchig aus. Bei einer Verbrennung der bei 110° bis zum constanten Gewichte getrockneten Verbindung lieferten:

0,2432 g = 0,5548 g CO_2 = 0,151308 C und 0,2432 g = 0,1752 g H_2O = 0,01946 H.

	Theorie:	Versuch:
$C_6H_3\begin{matrix}CH_3CO\\P(CH_3)_3\end{matrix}>O$	C = 62,86 %	62,21 %
	H = 7,14 %	8,001 %.

Wie das salzsaure Salz waren auch andere Salze sehr gut krystallinisch zu erhalten.

α-Trimethylphosphortolubetainpikrat.

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3COOH\\P(CH_3)_3O(NO_2)_3C_6H_2.\end{matrix}$$

Aus der wässerigen Lösung des freien Betains fällt eine concentrirte Pikrinsäurelösung das Pikrat käsig gelb. Der Niederschlag krystallisirt aus einer heissen wässerigen Lösung beim Erkalten in Form schöner goldgelber büschelig strahligen Nadeln. Dieselben lösen sich leicht in heissem Alkohol und krystallisiren aus diesem ebenso schön. Dieselben schmelzen bei 220°.

0,1113 g Substanz gab bei einer Temperatur von 22° C und einem Druck von 768 mm Quecksilber 9,5 ccm Stickstoff.

Für die Formel: $C_{17}H_{17}O_8PN_3$

berechnet:	gefunden:
N = 9,95 %	N = 9,75 %.

α-Trimethylphosphortolubetainnitrat.

$$C_6H_3\overset{CH_3COOH}{P(CH_3)_3NO_3}.$$

Durch Neutralisiren einer Betainlösung mit Salpetersäure entsteht das Nitrat, welches aus der wässerigen concentrirten Lösung durch Alkohol als weisser Krystallbrei gefällt wird.

$$C_6H_3\overset{CH_3CO}{P(CH_3)_3}>O + HNO_3 = C_6H_3\overset{CH_3COOH}{P(CH_3)_3NO_3}.$$

In kaltem Alkohol ist dasselbe unlöslich, schwer in heissem, und krystallisirt aus diesem in feinen seidenglänzenden Nädelchen, die bei 226° schmelzen. In Aether sind sie unlöslich.

Ebenso entsteht durch Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure aus dem freien Betain das

α-Trimethylphosphortolubetainsulfat,

welches aus der wässerigen Lösung beim Eindampfen in langen Nadeln krystallisirt, welche in Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 203°. Das

α-Trimethylphosphortolubetainacetat

entsteht auf dieselbe Weise mit verdünnter Essigsäure. Es scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in farblosen concentrisch vereinigten Nädelchen aus.

Oxydation des α-m-Trimethylphosphortolubetainchlorides.

α-m-Trimethylphosphortolubetaincarbonsäurechlorid.

$$C_6H_3\begin{matrix}(COOH)_2\\P(CH_3)_3Cl.\end{matrix}$$

Da die Oxydation der einen CH_3-Gruppe des Trimethylxylylphosphoniumchlorides glatt verlaufen war, musste wohl angenommen werden, dass auch die zweite CH_3-Gruppe einer Oxydation fähig war. Obgleich dieselbe eine längere Zeit in Anspruch nahm, so gelang dieselbe doch. Dieselbe wurde in der Weise vorgenommen, dass 6,0 des Trimethylxylylphosphoniumchlorids in 2 Lt. H_2O gelöst, mit der für die beiden Methylgruppen zur Oxydation berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkalischer sehr verdünnter Lösung nach und nach zusammen gebracht wurden und die Temperatur auf ungefähr 60 bis 70° gehalten wurde. Nach Ablauf von ca. 14 Tagen war die Oxydation beendigt. Ein kleiner Ueberschuss von Permanganat wurde mit Alkohol reducirt, die filtrirte Lösung eingedampft, nachdem sie vorher mit Salzsäure versetzt war. Das Chlorid der Betainsäure wurde durch absoluten Alkohol von dem beigemengten Chlorkalium getrennt. Nach dem Eindampfen blieb dieselbe als weisse Krystallmasse zurück. Dieselbe wurde in Wasser gelöst und zur Trockne eingedampft, um die überschüssige Salzsäure zu entfernen. In der wässerigen Lösung bleibt sie als gelatinöse klare Masse zurück, die im Exsiccator zu festen Krystallen erstarrt. Es war dieses also das Chlorid der Betaincarbonsäure. Wie im Wasser ist dieselbe auch in Alkohol leicht löslich. Aether nimmt sie nicht auf, sondern fällt sie aus der alkoholischen Lösung in Flocken, die aus feinen glänzenden Nädelchen bestehen. An der Luft nehmen sie nicht so leicht Feuchtigkeit auf, wie das Betainchlorid.

Bei der Verbrennung gaben:

0,2198 g Substanz 0,3814 g CO_2 = 0,104019 g C = 47,32 % C.

Berechnet = 47,72 % C.

0,2198 g Substanz = 5,84 % H.

Berechnet = 5,07 % H.

Aus der wässerigen Lösung der Säure fällt Platinchlorid einen sandig krystallinischen Niederschlag, das

α-Trimethylphosphorbetaincarbonsäure-platinchlorid.

$$\left[C_6H_3\begin{matrix}(COOH)_2\\P(CH_3)_3Cl\end{matrix}\right]2\,Pt.Cl_4.$$

Dasselbe löst sich zum Unterschied von dem Platindoppelsalz des Betainchlorids in heissem Wasser nicht so leicht, kaum in Alkohol, sehr schwer in siedendem Alkohol. Aus der heissen wässerigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in kleinen Täfelchen. In Aether ist es unlöslich. Schmelzpunkt 258 °.

0,1394 g des Doppelsalzes, mit Salpeter und Soda geglüht, gaben:

0,306 g Platin = 21,92 % Pt.

Berechnet = 21,85 % Pt.

α-Trimethylphosphortolubetaincarbonsäure-goldchlorid.

Fällt aus der wässerigen Lösung des Betainsäurechlorids mit Goldchlorid als goldgelber Niederschlag, der wie das Platindoppelsalz der Säure schwerer in heissem Wasser und Alkohol löslich ist als das Betaingoldchlorid.

α-Trimethylphosphortolubetaincarbonsäure.

$$C_6H_3\begin{matrix}COOH\\CO\\P(CH_3)_3\end{matrix}O.$$

Um die freie Säure zu isoliren, wurde in einer Auflösung des Chlorides in 100 ccm Wasser durch eine

Chlorbestimmung der Gehalt an Trimethylphosphortolubetaincarbonsäurechlorid festgestellt und derselben die berechnete Menge feuchten Silberoxyds zugegeben. Es schied sich gleich ein Niederschlag von Chlorsilber aus nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{matrix}COOH\\COOH\\P(CH_3)_3Cl\end{matrix} + AgOH =$$

$$AgCl + H_2O + C_6H_3\begin{matrix}COOH\\CO\\P(CH_3)_3\end{matrix}O.$$

Nach dem Eindampfen des Filtrates hinterblieb die Betainsäure in weissen sammetglänzenden Krystallen, welche bei 160° schmelzen.

0,1890 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3809 g CO_2 = 0,104481 g C = 55,28 % C und 0,0937 g H_2O = 5,50 % H.

Berechnet 55 % C
5,42 % H.

Mit Kupfercarbonat verbindet es sich unter Kohlensäureentwickelung zu einem Kupfersalz, welches aus Wasser in schönen blauen Nadeln krystallisirt. Es besitzt die Zusammensetzung

$$C_6H_3\begin{matrix}COO\\COO\\P(CH_3)_3OH\end{matrix}>Cu$$

In Wasser ist es leicht löslich; in Alkohol und Aether dagegen unlöslich. Es schmilzt bei 183°.

0,2002 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0504 g Cuo = 0,040244 g Cu = 20,10 % Cu.

Berechnet = 19,85 % Cu.

Mit feuchtem Silberoxyd entsteht das Silbersalz in wässeriger Lösung bei kurzem Digeriren auf dem Wasserbade. Es bleibt beim Eindampfen der wässerigen Lösung als weisses Pulver zurück, welches sich am Lichte leicht schwärzt. Es hat die Zusammensetzung

$$C_6H_3\begin{matrix}(COOAg)_2\\P(CH_3)_3\end{matrix}OH.$$

Ebenso bildet sich das Bariumsalz mit Bariumhydroxyd als weisse in Wasser lösliche Krystallmasse.

β-Trimethylxylylphosphoniumjodid.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1.\\ CH_3 & 3.\\ P(CH_3)_3J & 5.\end{cases}$$

Das isomere Salz der Stellung 1 3 5 erhält man aus dem Gemisch der beiden Salze, welche man durch Jodmethyl mit Dimethylxylylphosphin in ätherischer Lösung erhält als leichter lösliches Salz durch fractionirte Krystallisation. Es ist, wie jenes Salz, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer, in Aether unlöslich. Es krystallisirt in schönen büschelförmigen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 205° aufweisen.

Die Jodbestimmung ergab:

0,321 g Substanz gaben 0,2441 AgJ = 41,21 % J.

Berechnet: 40,93 % J.

β-Trimethylxylylphosphoniumhydroxyd.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1.\\ CH_3 & 3.\\ P(CH_3)_3OH & 5.\end{cases}$$

Wird aus dem Jodid mit feuchtem Silberoxyd erhalten und bildet eine in langen Nadeln krystallisirende Base, welche noch hygroskopischer ist als die der Stellung 1 3 4. Reagirt alkalisch.

β-Trimethylxylylphosphoniumchlorid,

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ CH_3\\ P(CH_3)_3Cl,\end{cases}$$

bildet sich aus dem Hydroxyd mit Salzsäure als ein aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirendes Salz von sehr hygroskopischer Eigenschaft. Es giebt mit Platinchlorid

ein in schönen Büscheln krystallisirendes orangegelbes Doppelsalz, das

β-Trimethylxylylphosphoniumplatinchlorid,

$$\left[C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ P(CH_3)_3Cl \end{matrix} \right] 2\,Pt.Cl_4.$$

welches in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich ist und bei 205° schmilzt. Auch mit Goldchlorid giebt das Trimethylxylylphosphoniumchlorid einen milchig gelben Niederschlag, welcher sich in heissem Wasser und Alkohol leicht löst und aus diesem in goldgelben strahligen Büscheln, die in Aether unlöslich sind, krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 160°.

Die Goldbestimmung ergab:

0,1730 g Substanz gaben 38,44 % Au.

Theorie: 38,88 % Au.

Oxydation des β-Trimethylxylylphosphoniumchlorids.

β-Trimethylphosphortolubetainchlorid,

$$C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 & 1. \\ COOH & 3. \\ P(CH_3)_3Cl. & 5. \end{matrix}$$

wurde ebenso wie das Betain der Stellung 1 3 4 aus dem Chlorid durch Oxydation erhalten, welche etwas schneller verlief. Das Betain wurde von dem beigemengten KCl durch heissen absoluten Alkohol getrennt, woraus es beim Erkalten in feinen Nädelchen krystallisirte. Dem Salz ist noch eine grössere Hygroskopie eigen, wie seinem isomeren. Im Exsiccator liefert es nach kurzer Zeit eine weisse krystallinische Masse. In Aether löst sich das

Betain nicht, sondern wird aus der alkoholischen Lösung durch denselben gefällt. Analysirt wurde dasselbe als

β-Trimethylphosphorbetainplatinchlorid,

$$\left[C_6 H_8 \begin{matrix} CH_3\,CO\,OH \\ P(CH_3)_3\,Cl \end{matrix} \right] 2\,PtCl_4,$$

welches aus dem Betainchlorid als orangegelber voluminöser Niederschlag mit Platinchlorid entsteht. Aus der heissen wässerigen Lösung krystallisirt derselbe beim Erkalten in langen concentrischen Nadelbüscheln, die in heissem Alkohol leicht, schwerer in kaltem und unlöslich in Aether sind, und bei 203° schmelzen.

Platinbestimmung:

Die Substanz wurde mit Salpeter und Soda geschmolzen und es gaben 0,1945 g Substanz 23,42 % Pt.

Berechnet: 23,45 % Pt.

Setzt man zu einer Lösung des Betainchlorides Goldchlorid, so fällt das

β-Trimethylphosphorbetaingoldchlorid

als milchig gelber Niederschlag aus, der sich in heissem Wasser leicht löst; aus diesem krystallisirt es in schönen goldgelben Nadeln. Aus der alkoholischen Lösung werden sie durch Aether gefällt. Dieselben schmelzen bei 155°.

β-Trimethylphosphortolubetain,

$$C_6 H_3 \begin{matrix} CH_3 & 1. \\ CO & 3. \\ P(CH_3)_3 & 5. \end{matrix} O$$

bildet sich durch Kochen des Betainchlorides mit Natriumcarbonat. Es wird nach dem Eindampfen durch siedenden absoluten Alkohol gelöst, aus welchem es beim Erkalten in wolligen Nadeln auskrystallisirt, die noch hygroskopischer waren, wie das isomere freie Betain, und im Exsiccator aufbewahrt, zu einer krystallinischen Masse,

die aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst.

Eine Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat ergab:

0,1575 g Substanz = 0,361 CO_2 = 0,09834 g C = 62,49 %.
Theorie = 62,86 %.

0,1575 g Substanz = 0,1013 H_2O = 0,011245 g H = 7,15 % H.
Theorie = 7,14 % H.

β-Trimethylphosphortolubetainpikrat.

Setzt man zu der wässerigen Lösung des freien Betains eine concentrirte Pikrinsäurelösung, so entsteht sofort ein gelber Niederschlag, der sich in heissem Wasser leicht löst und aus diesem in gelben, concentrisch aneinander gelagerten Krystallen beim Erkalten ausgeschieden wird. Alkohol löst dieselben ebenso leicht. In Aether ist das Pikrat unlöslich. Aus einer alkoholischen Lösung wird es durch Aether in gelben Flocken ausgefällt. Es schmilzt bei 156°.

β-Trimethylphosphortolubetainnitrat.

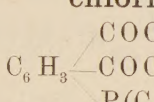
$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\COOH\\P(CH_3)_3NO_3\end{matrix}.$$

Neutralisirt man eine Lösung des freien Betains mit Salpetersäure, so krystallisirt aus der fast ganz eingedampften Lösung das Nitrat in Form schöner Nadeln, welche in Alkohol sehr schwer, in Aether unlöslich sind. Sie schmelzen unter starkem Aufblähen bei 110°.

Auf gleiche Weise erhält man das Sulfat und das Acetat, welche beide als längliche Nadeln auskrystallisiren. Das Sulfat schmilzt bei 156°.

Oxydation des β-m-Trimethylphosphortolubetainchlorids.

β-Trimethylphosphortolubetaincarbonsäurechlorid.

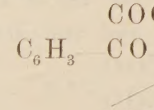


Die Oxydation der zweiten Methylgruppe verlief bei dem leichtlöslicheren isomeren Salz nach etwas leichter, als bei dem schwerlöslichen. Sie wurde auf dieselbe Weise durch die berechnete Menge übermangansaures Kali ausgeführt, welches in starker Verdünnung der ebenfalls stark verdünnten Chloridlösung zugesetzt wurde, wobei die Temperatur auf ungefähr 60° gehalten wurde. Die ausgeschiedenen Manganoxyde wurden abfiltrirt. Nach Ansäuren der Lösung mit Salzsäure wurde die Flüssigkeit eingedampft, der Krystallrückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, um das Chlorid der Betaincarbonsäure von dem Chlorkalium zu trennen, der Alkohol abdestillirt, und das Betaincarbonsäurechlorid in heissem Wasser gelöst, woraus es beim Erkalten in schönen feinen Nadeln auskrystallisirte.

0,2198 g Substanz gaben 0,3814 CO_2 = 47,50 % C, berechnet = 47,72 % C und 0,1156 H_2O = 5,66 % H, berechnet 5,07 % H.

Mit Platinchlorid wie auch mit Goldchlorid giebt es schön krystallisirende Verbindungen. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus der heissen wässerigen Lösung beim Erkalten in zusammenhängenden Büscheln aus, welche in Alkohol löslich, in Aether aber unlöslich sind und bei 170° schmelzen.

β-Trimethylphosphortolubetaincarbonsäure.



Die freie Säure der β-Verbindung wurde nicht, wie

die α-Säure, durch eine berechnete Menge Silberoxyd isolirt, sondern letzteres dem Säurechlorid im Ueberschuss zugesetzt. Chlorsilber scheidet sich sofort aus und es bildet sich das Silbersalz der Säure nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{matrix}(COOH)_2\\P(CH_3)_3Cl\end{matrix} + 3\,AgOH =$$

$$C_6H_3\begin{matrix}(COOHg)_2\\P(CH_3)_3\end{matrix}OH + 2\,H_2O + AgCl.$$

Aus dem leichtlöslichen Silbersalz wird die freie Säure durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, wobei sich das Silber als unlösliches Schwefelsilber abscheidet. Nachdem der Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt, wird die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft. Hierbei scheidet sich aus der concentrirten Lösung die freie Säure in feinen filzigen Nadeln aus, die bei 115° schmelzen. Dieselbe löst sich leicht in Wasser, auch in Alkohol, ist aber unlöslich in Aether.

0,2102 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4235 CO_2 = 0,1155 g C = 54,94 % C.

Berechnet C = 55,00 % und 0,119 g H_2O = 6,29 % H.

Berechnet = 5,42 %.

Bei einer zweiten Verbrennung lieferte 0,1620 g Substanz 0,3293 g CO_2 und 0,0775 g H_2O = 0,089808 g C = 55,43 % C, 0,00861 g H = 5,31 % H.

Während die Phosphorbenzbetaine und die Phosphortolubetaine sich wohl noch mit Säuren zu vereinigen vermögen, aber die Fähigkeit, Metallsalze zu bilden, nicht mehr besitzen, verbindet die Betaincarbonsäure ebenso wie die Betaine der Fettreihe, die Eigenschaften der Säuren wie auch der Basen, so giebt die Betaincarbonsäure mit Kupfercarbonat ein leicht lösliches Kupfersalz, welches bei 120° schmilzt und von der Zusammensetzung

$$C_6H_3\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Cu$$
$$P(CH_3)_3OH$$

ist, welches in kleinen blauen Nädelchen krystallisirt. Es ist leicht löslich im Wasser. Sowohl in Alkohol, als auch in Aether ist es unlöslich.

Bei einer Cu-Bestimmung lieferten 0,1707 g Substanz 0,0400 g CuO = 20,117 % Cu.

Berechnet = 19,85 % Cu.

Ebenso bildet sich mit feuchtem Silberoxyd das Silbersalz der Betaincarbonsäure als ein in Wasser leicht lösliches, welches, dem Lichte ausgesetzt, leicht sich schwärzt, von der Zusammensetzung

$$C_6H_3\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix}$$
$$P(CH_3)_3OH \text{ ist.}$$

Eine Silberbestimmung ergab 0,1938 g Substanz 0,1166 AgCl = 0,087 g Ag = 45,36 % Ag.

Berechnet = 45,76 % Ag.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Vom Gefühle der Dankbarkeit geleitet, halte ich es für eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis für seine stete rege Theilnahme und wirksame Unterstützung bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.